

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-034891

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

C25D 7/00
C25D 3/56
C25D 5/00
C25D 5/18
G11B 5/31

(21)Application number : 2002-145479

(71)Applicant : HEADWAY TECHNOLOGIES INC

(22)Date of filing : 20.05.2002

(72)Inventor : CHEN CHAOPENG
KANSHI RIN
KAI CHO

(30)Priority

Priority number : 2001 859363 Priority date : 18.05.2001 Priority country : US

(54) METHOD FOR MANUFACTURING COBALT IRON ALLOY AND PLATED MAGNETIC THIN-FILM OF COBALT IRON ALLOY, AND METHOD FOR MANUFACTURING QUATERNARY ALLOY AND PLATED MAGNETIC THIN-FILM OF COBALT IRON MOLYBDENUM ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a cobalt iron alloy and a quaternary alloy which can improve magnetic properties, and a method for manufacturing a plated magnetic thin-film of a cobalt iron alloy and a plated magnetic thin-film of a cobalt iron molybdenum alloy.

SOLUTION: The plated magnetic thin-film of a cobalt iron alloy includes an alloy having, for instance, the formula of $\text{Co}_{100-a-b}\text{Fe}_a\text{M}_b$, (where, (a) and (b) are mass ratios in ranges of respectively satisfying $0 < (a) < 100$ and $0 < (b) < 100$, and M represents one or more elements except cobalt and iron), has saturated magnetization of 2T or more, and easy axis coercive force of $13 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m or less. The method for manufacturing such a plated magnetic thin-film includes employing a plating treatment through applying plating current of, for instance, direct current, pulse current, bipolar pulse current, pulse adjusting current, or these combinations.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34891

(P2003-34891A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 2 5 D 7/00		C 2 5 D 7/00	K 4 K 0 2 3
3/56		3/56	A 4 K 0 2 4
5/00	1 0 1	5/00	1 0 1 5 D 0 3 3
5/18		5/18	
G 1 1 B 5/31		G 1 1 B 5/31	A
審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-145479(P2002-145479)

(22) 出願日 平成14年5月20日(2002.5.20)

(31) 優先権主張番号 09/859363

(32) 優先日 平成13年5月18日(2001.5.18)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 500475649

ヘッドウェイテクノロジーズ インコーポ
レイテッド

アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95035 ミリピタス サウス ヒルビュー
ドライブ 678

(72) 発明者 朝鵬 陳

アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94539 フレモント バイア サンルイス
レイ 41994

(74) 代理人 100109656

弁理士 三反崎 泰司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コバルト鉄系合金およびコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法、並びに4成分系合金およびコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 磁気特性を向上可能なコバルト鉄系合金および4成分系合金並びにコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜およびコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 例えば、 $\text{Co}_{100-a-b}\text{Fe}_a\text{M}_b$ (aおよびbは、 $0 < a \leq 100$, $0 \leq b < 100$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、Mはコバルトおよび鉄以外の1種以上の元素を表す。)を有する合金を含んでおり、飽和磁化が2 T以上、容易軸保磁力が $1.3 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m以下となっている。このようなコバルト鉄系合金磁性めっき薄膜は、例えば、直流電流、パルス電流、両極性パルス電流、パルス調整電流またはこれらを組み合わせためっき電流を印加するめっき処理を用いて製造される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コバルト(Co)と鉄(Fe)と他の元素(M)とを含み、飽和磁化が2T以上、かつ容易軸保磁力が $1.3 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m以下のコバルト鉄系合金(Co-Fe-M)めっき磁性薄膜の製造方法であって、

1Hzのバドル速度を有すると共に電界めっき溶液を含むバドルセルに、めっき処理がされる基体を浸漬する工程を含み、

前記電界めっき溶液として、

(a) 水素イオン濃度(pH)が2以上4以下の範囲内であり、

(b) コバルトイオン、鉄イオンおよび前記他の元素イオンを提供可能な溶解塩を含み、

(c) ナトリウム(Na)、カリウム(K)あるいはアンモニウムのそれぞれの塩化物、硫酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩あるいはスルファミン酸塩を含む群のうちのいずれかよりなる支持塩を含み、

(d) めっき電流を発生させるために、0.1Tの磁界が印加されるものを用いることを特徴とするコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項2】 前記コバルト鉄系合金(Co-Fe-M)めっき磁性薄膜は、 100 Gbit/in^2 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられることを特徴とする請求項1記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項3】 前記コバルト鉄系合金めっき磁性薄膜は、高アスペクト比を有する溝内において前記磁極構造の一部をなす上部磁極を形成するために用いられることを特徴とする請求項2記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項4】 前記コバルト鉄系合金めっき磁性薄膜が、主成分として化1に示した一般組成式を有する合金を含むようにすることを特徴とする請求項1記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【化1】 $\text{Co}_{100-a-b}\text{Fe}_a\text{M}_b$

(式中、aおよびbは、 $0 < a \leq 100$ 、 $0 \leq b < 100$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、Mはコバルトおよび鉄以外の1種以上の元素を表す。)

【請求項5】 前記他の元素が、モリブデン(Mo)、ニッケル(Ni)、タングステン(W)、クロム(Cr)およびロジウム(Rh)からなる群のうちの少なくとも1種を含むようにすることを特徴とする請求項1記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項6】 前記コバルト鉄系合金めっき磁性薄膜が、 MoO_s ($2 \leq s \leq 3$)、 CrO_t ($1 \leq t \leq 5$)、 RhO_u ($0.5 \leq u \leq 2$)、 NiO_v ($1.3 \leq v \leq 2$)および WO_w ($2 \leq w \leq 3$)からなる群のうちの少なくとも1種よりなる前記他の元素の酸化物を含むようにすることを特徴とする請求項4記載のコバル

ト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項7】 前記溶解塩として、鉄イオンを提供するために硫酸鉄または塩化鉄を用い、コバルトイオンを提供するために硫酸コバルトまたは塩化コバルトを用いることを特徴とする請求項1記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項8】 前記電解めっき溶液として、硫酸鉄が 8 g/dm^3 以上 50 g/dm^3 以下、硫酸コバルトが 15 g/dm^3 以上 30 g/dm^3 以下でそれぞれ溶解されているものを用いることを特徴とする請求項7記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項9】 前記めっき電流が、電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下、通電時間が10ms以上10s以下、中断時間が1ms以上1s以下のカソードパルスが連続したパルス電流となるようにすることを特徴とする請求項1記載のコバルト鉄系めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項10】 前記めっき電流が、電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下、通電時間が10ms以上10s以下のカソードパルスと、電流密度が 0 mA/cm^2 よりも大きく 30 mA/cm^2 以下、通電時間が1ms以上1s以下のアノードパルスとが連続した両極性パルス電流となるようにすることを特徴とする請求項1記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項11】 前記めっき電流が、電流密度が上向きまたは下向きに変位する段差を有するカソードパルスと、電流密度が上向きに変位する段差を有するアノードパルスとが連続したパルス調整電流となるようにし、前記カソードパルスについて、

その段差でない部分の電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が10ms以上10s以下、

前記下向きの段差の電流密度が 1 mA/cm^2 以上前記下向きの段差でない部分の電流密度以下ならびに通電時間が1ms以上100ms以下、

前記上向きの段差の電流密度が前記上向きの段差でない部分の電流密度以上 60 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が1ms以上100ms以下となるようにし、

前記アノードパルスについて、

その段差でない部分の電流密度が 0 mA/cm^2 よりも大きく 30 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が1ms以上1s以下、

前記上向きの段差の電流密度が前記上向きの段差でない部分の電流密度以上 50 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が1ms以上100ms以下となるようにすることを特徴とする請求項1記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項12】 前記めっき電流が、両極性パルス電流とパルス調整電流との組合せとなるようにすることを特徴とする請求項1記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項13】 前記両極性パルス電流が、電流密度が上向きまたは下向きに変位する段差を有するカソードパルスと、電流密度が上向きに変位する段差を有するアノードパルスとが連続したパルス調整電流となるようにし、前記カソードパルスについて、その段差でない部分の電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 10 ms 以上 10 s 以下、前記下向きの段差の電流密度が 1 mA/cm^2 以上前記下向きの段差でない部分の電流密度以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下、前記上向きの段差の電流密度が前記上向きの段差でない部分の電流密度以上 60 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下となるようにし、前記アノードパルスについて、その段差でない部分の電流密度が 0 mA/cm^2 よりも大きく 30 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 1 s 以下、前記上向きの段差の電流密度が前記上向きの段差でない部分の電流密度以上 50 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下となるようにすることを特徴とする請求項12記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

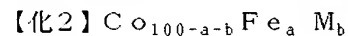
【請求項14】 前記めっき電流が、直流電流、パルス電流、両極性パルス電流およびパルス調整電流の組み合わせとなるようにすることを特徴とする請求項1記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項15】 前記直流電流が、電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下、通電時間が5分以上20分以下の単一のカソードパルス電流となるようにし、前記パルス電流が、電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下、通電時間が 10 ms 以上 10 s 以下、中断時間が 1 ms 以上 1 s 以下のカソードパルスが連続したカソードパルス電流となるようにし、前記両極性パルス電流が、電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下、通電時間が 10 ms 以上 10 s 以下のカソードパルスと、電流密度が 0 mA/cm^2 よりも大きく 30 mA/cm^2 以下、通電時間が 1 ms 以上 1 s 以下のアノードパルスとが連続したパルス電流となるようにし、前記パルス調整電流が、電流密度が上向きまたは下向きに変位する段差を有するカソードパルスと、電流密度が上向きに変位する段差を有するアノードパルスとが連続したパルス電流となるようにし、

前記カソードパルスについて、その段差でない部分の電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 10 ms 以上 10 s 以下、前記下向きの段差の電流密度が 1 mA/cm^2 以上前記下向きの段差でない部分の電流密度以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下、前記上向きの段差の電流密度が前記上向きの段差でない部分の電流密度以上 60 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下となるようにし、

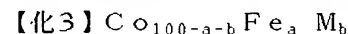
前記アノードパルスについて、その段差でない部分の電流密度が 0 mA/cm^2 よりも大きく 30 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 1 s 以下、前記上向きの段差の電流密度が前記上向きの段差でない部分の電流密度以上 50 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下となるようにすることを特徴とする請求項14記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項16】 コバルト (Co) と鉄 (Fe) と他の元素 (M) とを含み、飽和磁化が 2 T 以上、かつ容易軸保磁力が $13 \times 10^3 / (4\pi) \text{ A/m}$ 以下のコバルト鉄系合金 (Co-Fe-M) であって、主成分として化2に示した一般組成式を有する合金を含むことを特徴とするコバルト鉄系合金。



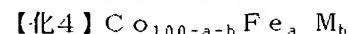
(式中、aおよびbは、 $50 \leq a \leq 80$ 、 $0 \leq b \leq 10$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、Mはモリブデン (Mo)、クロム (Cr)、タングステン (W)、ニッケル (Ni) およびロジウム (Rh) からなる群のうちの少なくとも1種を表す。)

【請求項17】 コバルト (Co) と鉄 (Fe) と他の元素 (M) とを含み、飽和磁化が 2.1 T 以上、かつ容易軸保磁力が $7 \times 10^3 / (4\pi) \text{ A/m}$ 以下のコバルト鉄系合金 (Co-Fe-M) であって、主成分として化3に示した一般組成式を有する合金を含むことを特徴とするコバルト鉄系合金。



(式中、aおよびbは、 $57 \leq a \leq 74$ 、 $1.5 \leq b \leq 3$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、Mはモリブデン (Mo)、クロム (Cr)、タングステン (W)、ニッケル (Ni) およびロジウム (Rh) からなる群のうちの少なくとも1種を表す。)

【請求項18】 コバルト (Co) と鉄 (Fe) と他の元素 (M) とを含み、飽和磁化が 2.3 T 以上、かつ容易軸保磁力が $11 \times 10^3 / (4\pi) \text{ A/m}$ 以下のコバルト鉄系合金 (Co-Fe-M) であって、化4に示した一般組成式を有する合金を含むことを特徴とするコバルト鉄系合金。



(式中、aおよびbは、 $63 \leq a \leq 67$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、Mはモリブ

デン(Mo)、クロム(Cr)、タングステン(W)、ニッケル(Ni)およびロジウム(Rh)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。)

【請求項19】 更に、前記他の元素の酸化物を含むことを特徴とする請求項16記載のコバルト鉄系合金。

【請求項20】 更に、前記他の元素の酸化物を含むことを特徴とする請求項17記載のコバルト鉄系合金。

【請求項21】 更に、前記他の元素の酸化物を含むことを特徴とする請求項18記載のコバルト鉄系合金。

【請求項22】 ニッケルイオンの供給源を添加することにより、コバルト、鉄および前記他の元素と共にニッケルを含む4成分系合金を主成分として含むようにすることを特徴とする請求項1記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項23】 主成分として $\text{CoFe}_{67}\text{Ni}_2\text{Mo}_3$ を含むことを特徴とする4成分系合金。

【請求項24】 $100\text{Gbit}/\text{in}^2$ 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられるものであることを特徴とする請求項16記載のコバルト鉄系合金。

【請求項25】 $100\text{Gbit}/\text{in}^2$ 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられるものであることを特徴とする請求項17記載のコバルト鉄系合金。

【請求項26】 $100\text{Gbit}/\text{in}^2$ 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられるものであることを特徴とする請求項18記載のコバルト鉄系合金。

【請求項27】 $100\text{Gbit}/\text{in}^2$ 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられるものであることを特徴とする請求項19記載のコバルト鉄系合金。

【請求項28】 $100\text{Gbit}/\text{in}^2$ 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられるものであることを特徴とする請求項20記載のコバルト鉄系合金。

【請求項29】 $100\text{Gbit}/\text{in}^2$ 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられるものであることを特徴とする請求項21記載のコバルト鉄系合金。

【請求項30】 $100\text{Gbit}/\text{in}^2$ 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられるものであることを特徴とする請求項22記載のコバルト鉄系合金。

【請求項31】 $100\text{Gbit}/\text{in}^2$ 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられるものであることを特徴とする請求項23記載の4成分系合金。

【請求項32】 モリブデン(Mo)の酸化物を含み、厚みが $0.7\mu\text{m}$ 以上 $1.3\mu\text{m}$ 以下、飽和磁化が 2T

以上、容易軸保持力が $13 \times 10^3 / (4\pi) \text{A/m}$ 以下のコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜の製造方法であって、

酸化アルミニウム(Al_2O_3)よりなる下地めっきと、厚みが $0.07\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、ニッケル鉄合金、コバルトニッケル鉄合金、銅または金がスパッタ形成されてなる下地層とが設けられたアルミナチタンカーバイト(AlTiC)よりなる基体を用いて、 1Hz のパドル速度を有すると共に電界めっき溶液を含むパドルセルに前記基体を浸漬する工程と、電流密度が $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 、通電時間が 1s のカソードパルスと、電流密度が $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 、通電時間が 10ms のアノードパルスとが連続してなる両極性パルス電流をめっき電流として供給する工程とを含み、前記電界めっき溶液として、

(a) 水素イオン濃度(pH)が2以上4以下であり、

(b) $15\text{g}/\text{dm}^3$ 以上 $30\text{g}/\text{dm}^3$ 以下の硫酸コバルト($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)と、

(c) $8\text{g}/\text{dm}^3$ 以上 $50\text{g}/\text{dm}^3$ 以下の硫酸鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)と、

(d) $12\text{g}/\text{dm}^3$ 以上 $20\text{g}/\text{dm}^3$ 以下の塩化アンモニウム(NH_4Cl)と、

(e) $20\text{g}/\text{dm}^3$ 以上 $25\text{g}/\text{dm}^3$ 以下のホウ酸(H_3BO_3)と、

(f) $0.5\text{g}/\text{dm}^3$ 未満のモリブデン酸ナトリウム($\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と、

(g) $0.5\text{g}/\text{dm}^3$ のサッカリン($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$)と、

(h) $0.1\text{g}/\text{dm}^3$ のドデシル硫酸ナトリウム($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$)とを含み、

(i) 0.1T の磁界が印加されるものを用いることを特徴とするコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【請求項33】 前記コバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜は、 $100\text{Gbit}/\text{in}^2$ 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられることを特徴とする請求項32記載のコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コバルト鉄系合金およびコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法、並びに4成分系合金およびコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜の製造方法に係り、特に高密度記録が可能な磁気記録ヘッドを作製する際に用いられるコバルト鉄系合金およびコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法、並びに4成分系合金およびコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】記録媒体の記録密度は、2003年まで

に約 100 Gbit/in^2 に到達すると見込まれている。そこで、磁気記録ヘッドは、約 100 Gbit/in^2 の高記録密度で記録媒体に記録可能でなければならない。そのような記録媒体に記録する際に必要とされる高保磁力を得るには、記録ヘッドを形成する際、高飽和磁化および低保磁力を有する材料が必要であると考えられている。なお、高保磁力は、狭いトラック幅を必要とする高記録分解能並びに記録密度と結びつけて考えられるものである。

【0003】最近の記録ヘッドは、薄膜磁気ヘッドが主流であるので、約2T(テスラ)以上の飽和磁化および約 $13 \times 10^3 / (4\pi) \text{ A/m}$ 以下の保磁力を有する薄膜を形成する方法を見つける必要がある。そのような優れた磁気特性を有する材料はすでに広く研究されている。

【0004】Osakaらは、定電流電析法により形成したコバルト-ニッケル-鉄(Co-Ni-Fe)三元合金を主成分として含有し、かつ微量の硫黄(S)を含有した低保磁力を有する磁性膜(軟磁性膜)を提案している(米国特許第6063512号公報参照)。その磁性膜によれば、約1.5T以上2.0T以下の飽和磁化Bsおよび約 $50 \times 10^3 / (4\pi) \text{ A/m}$ よりも低い保磁力が得られると報告されている。更に、Osakaらは、体心立方構造の結晶と面心立方構造の結晶との混晶であるコバルト-鉄-ニッケル(Co-Fe-Ni)三元合金組成を有し、高磁気モーメントおよび低保磁力を有する軟磁性膜を提案している。その磁性膜によれば、約1.9T~2.2Tの範囲内の飽和磁化Bsおよび約 $2.5 \times 10^3 / (4\pi) \text{ A/m}$ 以下の保磁力Hcが得られる。しかし、Osakaらによって提案された軟磁性膜は低保磁力を有しているものの、飽和磁化については本発明で想定している高密度記録媒体に用いるには最低限の値である。

【0005】他にも磁性膜を形成する方法が提案されているが、いずれの方法においても磁化に関して十分な値が得られていない。

【0006】例えば、Hasegawaにより提案されたコバルト-M-T-C組成(TはFe, Ni, Mn, Pdより選択された1種または2種類以上の元素であり、MはTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wより選択された1種または2種類以上の元素である)を有する軟磁性膜は、比抵抗および磁歪特性については優れているが、飽和磁化は約1.4Tである(米国特許第6124047号公報参照)。

【0007】また、Suzukiらにより提案された方法、具体的には、絶縁材料よりなるコロイド微粒子が分散されると共に、鉄イオン、ニッケルイオンおよびコバルトイオンを含むめっき槽内で磁性薄膜を製造する方法(米国特許第5935403号公報参照)により形成された薄膜も、飽和磁化は約1.5T以上1.8T以下と、本発

明で想定している高密度記録には不十分な値である。

【0008】一方、Bozorthは、約2.43Tの最大飽和モーメントを有するFe₂Co合金について述べているが(“Ferromagnetism”, R. M. Bozorth, IEEE press, New York, N. Y. 1978, p. 190参照)、その合金は、磁気記録ヘッドを形成するには不適切な従来通りの溶融バルクおよび高温熱処理により製造されている。Yunらによれば、その合金は記録ヘッドに適用するのに十分な高保磁力も有していない(“Magnetic Properties of RF Diode Sputtered CoFe100-x Alloy Thin Films” IEEE Trans. On Magnetism, 32(5), 9/1996, p45353参照)とのことである。

【0009】ところで、優れた磁気特性を得る方法としては、磁性膜を形成する際に、特殊な電析法を用いることが挙げられる。

【0010】例えば、Asaiらは、電解液内において電流の方向を交互に変化させることにより、複数の層が連続して積層された軟磁性多層膜を形成する電解めっきプロセスを教示している(米国特許第5489488号公報参照)。

【0011】また、Liaoらは、ピットを除去するために応力除去因子として機能するナトリウムサクカリン、pH緩衝剤として機能するホウ酸、および界面活性剤として機能するドデシル硫酸ナトリウムを含む低毒性バスを用いた電解めっき法を教示している(米国特許第4756816号公報参照)。

【0012】また、膜の保磁力を低下させる方法としては、結晶粒微細化を助長することが挙げられる。一般に、結晶粒微細化は電析の間に核生成を助長したり、粒成長を遅らせることによって達成される。例えば、混合組織を有する材料を析出させる場合、組織間での競争により核生成が促進されるため、多くの粒が生成される一方、その粒は小さくなる。なお、上述したOsakaらにより開示された、体心立方構造と面心立方構造との混合体であるコバルト-鉄-ニッケル合金は、複合的な組織にすることにより粒成長を減少させた一例である。複合・共存組織はモリブデン(Mo)、クロム(Cr)、タングステン(W)およびロジウム(Rh)のような希少元素の添加によって形成することができる。図8は、モリブデンが原子量で約5%存在しているコバルト-鉄-モリブデン合金の平衡状態図を表すものである。この図8から分かるように、少量のモリブデンはα型、γ型、θ型組織を形成している。

【0013】粒径を減少させる他の方法としては、材料に金属酸化物を分散させることが挙げられる。金属酸化物は粒成長を抑制し、それにより電析の間の核生成を助長する。図9は、アノード電位が0.2Vよりも高く、かつ水素イオン濃度(pH)が4以下の場合に、酸化モリブデン(VI)(MoO₃)が3価の金属イオン(M³⁺)を含有する水溶液から析出することを示している。

図9は、また、モリブデンは、カソード電位でもわずかに酸化されて酸化モリブデン(VI) (MoO_2) になることも示している。酸化モリブデン(IV)は、更に、酸性環境下、かつアノード電位において酸化して酸化モリブデン(VI)にすることができる。

【0014】なお、電解めっきは、合金磁性薄膜を形成するのに効果的な方法である。コバルト、鉄、ニッケル、モリブデン、クロム、タングステンおよびロジウムは、カソード電位を用いてそれらの塩の水溶液から容易に共析させることができ、その合金組成は、溶液濃度および電流密度により容易に調整することができるからである。例えば、溶液における元素濃度が高いと、合金における元素濃度も高くなる。また、電流密度を高くすると還元電位も高くなり、それにより元素が還元される。

【0015】また、電解めっきが、合金磁性薄膜を形成する効果的な方法である理由として、めっきのパラメータを調整することにより、合金膜の機械的および磁気的特性の一部を細かく調整することができることも挙げられる。例えば、サッカリンを添加すると、膜(上述の米国特許第4756816号公報参照)の応力が低減することが知られている。パルスめっきおよび両極性パルスめっきによれば、直流めっき以上の電位効果を得ることができる。その効果のうちの1つは、粒成長を抑制することにより粒径を低減させて保磁力を低下させることである。もう1つの効果は、ミクロ的な均一性を改良することである。電流のアノード周期は金属イオンが補充されることを可能にし、膜のトポグラフィにおける金属濃度を均一にする。これは、特に、磁気記録ヘッドの要素である上部磁極片にめっきする場合のように、高アスペクト比の溝内に膜を析出させてめっきするときに効果がある。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】このように磁気特性を改善する種々の方法が提案されているものの、未だ十分な磁気特性は得られていない。

【0017】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、磁気特性を向上可能なコバルト鉄系合金およびコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法、並びに4成分系合金およびコバルト鉄モリブデン合金磁性薄膜の製造方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法は、コバルト(Co)と鉄(Fe)と他の元素(M)とを含み、飽和磁化が2T以上、かつ容易軸保磁力が $13 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m以下のコバルト鉄系合金(Co-Fe-M)めっき磁性薄膜を製造する方法であって、1Hzのパドル速度を有すると共に電界めっき溶液を含むパドルセルに、めっき処理がされる基体を浸漬する工程を含み、電界めっき溶液として、(a)水素イオン濃度(pH)が2以上

4以下の範囲内であり、(b)コバルトイオン、鉄イオンおよび他の元素イオンを提供可能な溶解塩を含み、(c)ナトリウム(Na)、カリウム(K)あるいはアンモニウムそれぞれの塩化物、硫酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩あるいはスルファミン酸塩を含む群のうちのいずれかよりなる支持塩を含み、(d)めっき電流を発生させるために0.1Tの磁界が印加されるものを用いるようにしたものである。

【0019】本発明の第1の観点に係るコバルト鉄系合金は、コバルト(Co)と鉄(Fe)と他の元素(M)とを含み、飽和磁化が2T以上、かつ容易軸保磁力が $13 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m以下のコバルト鉄系合金(Co-Fe-M)であって、主成分として化5に示した一般組成式を有する合金を含むものである。

【0020】

【化5】 $\text{Co}_{100-a-b}\text{Fe}_a\text{M}_b$

(式中、aおよびbは、 $50 \leq a \leq 80$ 、 $0 \leq b \leq 10$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、Mはモリブデン(Mo)、クロム(Cr)、タングステン(W)、ニッケル(Ni)およびロジウム(Rh)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。)

【0021】本発明の第2の観点に係るコバルト鉄系合金は、コバルト(Co)と鉄(Fe)と他の元素(M)とを含み、飽和磁化が2T以上、かつ容易軸保磁力が $13 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m以下のコバルト鉄系合金(Co-Fe-M)であって、主成分として化6に示した一般組成式を有する合金を含むものである。

【0022】

【化6】 $\text{Co}_{100-a-b}\text{Fe}_a\text{M}_b$

(式中、aおよびbは、 $57 \leq a \leq 74$ 、 $1.5 \leq b \leq 3$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、Mはモリブデン、クロム、タングステン、ニッケルおよびロジウムからなる群のうちの少なくとも1種を表す。)

【0023】本発明の第3の観点に係るコバルト鉄系合金は、コバルト(Co)と鉄(Fe)と他の元素(M)とを含み、飽和磁化が2T以上、かつ容易軸保磁力が $13 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m以下のコバルト鉄系合金(Co-Fe-M)であって、化7に示した一般組成式を有する合金を含むものである。

【0024】

【化7】 $\text{Co}_{100-a-b}\text{Fe}_a\text{M}_b$

(式中、aおよびbは、 $63 \leq a \leq 67$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、Mはモリブデン、クロム、タングステン、ニッケルおよびロジウムからなる群のうちの少なくとも1種を表す。)

【0025】本発明による4成分系合金は、主成分として $\text{CoFe}_{67}\text{Ni}_2\text{Mo}_3$ を含むものである。

【0026】本発明によるコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜の製造方法は、モリブデン(Mo)の酸化物を含み、厚みが0.7 μm 以上1.3 μm 以下、飽和

磁化が2T以上、容易軸保持力が $13 \times 10^3 / (4\pi) \text{ A/m}$ 以下のコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜を製造する方法であって、酸化アルミニウム (Al_2O_3) よりなる下地めっきと、厚みが $0.07 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であり、ニッケル鉄合金、コバルトニッケル鉄合金、銅または金がスパッタ形成されてなる下地層とが設けられたアルミナチタンカーバイド (AlTiC) よりなる基体を用いて、1Hzのパドル速度を有すると共に電界めっき溶液を含むパドルセルに前記基体を浸漬する工程と、電流密度が 15 mA/cm^2 、通電時間が1sのカソードパルスと、電流密度が 15 mA/cm^2 、通電時間が10msのアノードパルスとが連続してなる両極性パルス電流をめっき電流として供給する工程とを含み、電界めっき溶液として、(a) 水素イオン濃度 (pH) が2以上4以下であり、(b) 15 g/dm^3 以上 30 g/dm^3 以下の硫酸コバルト ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) と、(c) 8 g/dm^3 以上 50 g/dm^3 以下の硫酸鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) と、(d) 12 g/dm^3 以上 20 g/dm^3 以下の塩化アンモニウム (NH_4Cl) と、(e) 20 g/dm^3 以上 25 g/dm^3 以下のホウ酸 (H_3BO_3) と、(f) 0.5 g/dm^3 未満のモリブデン酸ナトリウム ($\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と、(g) 0.5 g/dm^3 のサッカリン ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$) と、(h) 0.1 g/dm^3 のドデシル硫酸ナトリウム ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) とを含み、(i) 0.1Tの磁界が印加されるものを用いるようにしたものである。

【0027】本発明による第1～第3の観点に係るコバルト鉄系合金または4成分系合金では、優れた磁気特性が磁気特性が得られる。

【0028】本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法またはコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜の製造方法では、コバルト鉄系合金めっき磁性薄膜またはコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜が容易に製造される。

【0029】なお、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、コバルト鉄系合金めっき磁性薄膜が、 100 Gbit/in^2 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられるようにしてもよい。

【0030】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、高アスペクト比を有する溝内において、磁極構造の一部をなす上部磁極を形成するために用いられるようにしてもよい。

【0031】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、コバルト鉄系合金めっき磁性薄膜が、主成分として化8に示した一般組成式を有する合金を含むようにするのが好ましい。

【0032】

【化8】 $\text{Co}_{100-a-b}\text{Fe}_a\text{M}_b$

(式中、aおよびbは、 $0 < a \leq 100$ 、 $0 \leq b < 100$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、Mはコバルトおよび鉄以外の1種以上の元素を表す。)

【0033】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、他の元素が、モリブデン (Mo)、ニッケル (Ni)、タングステン (W)、クロム (Cr) およびロジウム (Rh) からなる群のうちの少なくとも1種を含むようにするのが好ましい。

【0034】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、コバルト鉄系合金めっき磁性薄膜が、 MoOs ($2 \leq s \leq 3$)、 CrOt ($1 \leq t \leq 5$)、 RhOu ($0.5 \leq u \leq 2$)、 NiOv ($1.33 \leq v \leq 2$) および WOw ($2 \leq w \leq 3$) からなる群のうちの少なくとも1種よりなる前記他の元素の酸化物を含むようにするのが好ましい。

【0035】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、溶解塩として、鉄イオンを提供するために硫酸鉄または塩化鉄を用い、コバルトイオンを提供するために硫酸コバルトまたは塩化コバルトを用いるようにするのが好ましい。

【0036】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、電解めっき溶液として、硫酸鉄が 8 g/dm^3 以上 50 g/dm^3 以下、硫酸コバルトが 15 g/dm^3 以上 30 g/dm^3 以下でそれぞれ溶解されているものを用いるのが好ましい。

【0037】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、めっき電流が、電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下、通電時間が10ms以上10s以下、中断時間が1ms以上1s以下のカソードパルスが連続したパルス電流となるようにするのが好ましい。

【0038】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、めっき電流が、電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下、通電時間が10ms以上10s以下のカソードパルスと、電流密度が 0 mA/cm^2 よりも大きく 30 mA/cm^2 以下、通電時間が1ms以上1s以下のアノードパルスとが連続した両極性パルス電流となるようにするのが好ましい。

【0039】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、めっき電流が、電流密度が上向きまたは下向きに変位する段差を有するカソードパルスと、電流密度が上向きに変位する段差を有するアノードパルスとが連続したパルス調整電流となるようにし、カソードパルスについて、その段差でない部分の電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が10ms以上10s以下、下向きの段差の電流密度が 1 mA/cm^2 以上下向きの段差でない部分の電流密度以下ならびに通電時間が1ms以上100ms以下、上向きの段差の電流密度が上向きの段差でな

い部分の電流密度以上 60 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下となるようにし、アノードパルスについて、その段差でない部分の電流密度が 0 mA/cm^2 よりも大きく 30 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 1 s 以下、上向きの段差の電流密度が上向きの段差でない部分の電流密度以上 50 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下となるようにするのが好ましい。

【0040】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法ではめっき電流が、両極性パルス電流とパルス調整電流との組合せとなるようにするのが好ましい。

【0041】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、両極性パルス電流が、電流密度が上向きまたは下向きに変位する段差を有するカソードパルスと、電流密度が上方向に変位する段差を有するアノードパルスとが連続したパルス調整電流となるようにし、カソードパルスについて、その段差でない部分の電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 10 ms 以上 10 s 以下、下向きの段差の電流密度が 1 mA/cm^2 以上下向きの段差でない部分の電流密度以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下、上向きの段差の電流密度が上向きの段差でない部分の電流密度以上 60 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下となるようにし、アノードパルスについて、その段差でない部分の電流密度が 0 mA/cm^2 よりも大きく 30 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 1 s 以下、上向きの段差の電流密度が上向きの段差でない部分の電流密度以上 50 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下となるようにするのが好ましい。

【0042】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、めっき電流が、直流電流、パルス電流、両極性パルス電流およびパルス調整電流の組み合わせとなるようにするのが好ましい。

【0043】また、本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、直流電流が、電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下、通電時間が 5 分以上 20 分以下の単一のカソードパルス電流となるようにし、パルス電流が、電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下、通電時間が 10 ms 以上 10 s 以下、中断時間が 1 ms 以上 1 s 以下のカソードパルスが連続したカソードパルス電流となるようにし、両極性パルス電流が、電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下、通電時間が 10 ms 以上 10 s 以下のカソードパルスと、電流密度が 0 mA/cm^2 よりも大きく 30 mA/cm^2 以下、通電時間が 1 ms 以上 1 s 以下のアノードパルスとが連続したパルス電流となるようにし、パルス調整電流が、電流密度が上向きまたは下向きに変位する段差を有するカソードパルスと、電流密度

が上方向に変位する段差を有するアノードパルスとが連続したパルス電流となるようにし、カソードパルスについて、その段差でない部分の電流密度が 5 mA/cm^2 以上 30 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 10 ms 以上 10 s 以下、下向きの段差の電流密度が 1 mA/cm^2 以上下向きの段差でない部分の電流密度以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下、上向きの段差の電流密度が上向きの段差でない部分の電流密度以上 60 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下となるようにし、アノードパルスについて、その段差でない部分の電流密度が 0 mA/cm^2 よりも大きく 30 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 1 s 以下、上向きの段差の電流密度が上向きの段差でない部分の電流密度以上 50 mA/cm^2 以下ならびに通電時間が 1 ms 以上 100 ms 以下となるようにするのが好ましい。

【0044】また、本発明による本発明によるコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法では、ニッケルイオンの供給源を添加することにより、コバルト、鉄および前記他の元素と共にニッケルを含む4成分系合金を主成分として含むようにしてもよい。

【0045】また、本発明による第1～第3の観点に係るコバルト鉄系合金では、さらに、他の元素の酸化物を含むようにしてもよい。

【0046】また、本発明による第1～第3の観点に係るコバルト鉄系合金では、 100 Gbit/in^2 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられるものであるようにしてもよい。

【0047】また、本発明によるコバルト鉄モリブデン合金磁性薄膜の製造方法では、コバルト鉄モリブデン合金磁性薄膜、 100 Gbit/in^2 以上の高密度記録が可能な磁気記録ヘッドの磁極構造を形成するために用いられるようにしてもよい。

【0048】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0049】本実施の形態に係るコバルト鉄系合金は、コバルト (Co) と、鉄 (Fe) と、これらのコバルトおよび鉄以外の他の元素 (M) とを含むものであり、例えば、化9に示した一般組成式を有する合金を含んでいる。このコバルト鉄系合金の最大飽和磁化は 2.4 T であり、最小容易軸保磁力は $6 \times 10^3 / (4\pi) \text{ A/m}$ 以下となっている。

【0050】

【化9】 $\text{Co}_{100-a-b} \text{Fe}_a \text{M}_b$

式中、 a および b は、 $0 < a \leq 100$ 、 $0 \leq b < 100$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、 M はコバルトおよび鉄以外の1種以上の元素を表す。

【0051】化9に示した一般組成式を有する合金の中でも、磁気特性の最適化のためには化10に示した一般

組成式を有する合金が好ましい。化10に示した一般組成式を有する合金を主成分として含むようにすれば、飽和磁化を2 T以上、容易軸保磁力を $1.3 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m以下にすることができる。また、化10に示した一般組成式を有する合金の中でも、特に、化11または化12に示した一般組成式を有する合金が好ましい。化11に示した一般組成式を有する合金を主成分として含むようにすれば、飽和磁化を2.1 T以上、容易軸保磁力を $7 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m以下にすることができ、それにより平衡スイッチング速度および飽和モーメントを必要とするアプリケーションに最適に用いることができ、化12に示した一般組成式を有する合金を主成分として含むようにすれば、飽和磁化を2.3 kG以上、容易軸保磁力を $1.1 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m以下にすることができ、それにより最大飽和モーメントを必要とするアプリケーションに最適に用いることができるからである。

【0052】

【化10】 $\text{Co}_{100-a-b} \text{Fe}_a \text{M}_b$

式中、aおよびbは、 $50 \leq a \leq 80$ 、 $0 \leq b \leq 10$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、Mはモリブデン、クロム、タングステン、ニッケルおよびロジウムからなる群のうちの少なくとも1種を表す。なお、化10は化学量論組成で表したものであるが、この合金は化学量論組成に限らず、化学量論組成でなくてもよい。これは化11および化12についても同様である。

【0053】

【化11】 $\text{Co}_{100-a-b} \text{Fe}_a \text{M}_b$

aおよびbは、 $57 \leq a \leq 74$ 、 $1.5 \leq b \leq 3$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、Mはモリブデン、クロム、タングステン、ニッケルおよびロジウムからなる群のうちの少なくとも1種を表す。

【0054】

【化12】 $\text{Co}_{100-a-b} \text{Fe}_a \text{M}_b$

式中、aおよびbは、 $63 \leq a \leq 67$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ をそれぞれ満たす範囲内の質量比であり、Mはモリブデン、クロム、タングステン、ニッケルおよびロジウムからなる群のうちの少なくとも1種を表す。

【0055】化10～12に示した一般組成式を有する合金としては、例えば、 $\text{Co}_{34.6} \text{Fe}_{65} \text{Mo}_{0.4}$ 等の3成分系合金あるいは $\text{Co}_{28} \text{Fe}_{67} \text{Ni}_2 \text{Mo}_3$ 等の4成分系合金が挙げられる。

【0056】このコバルト鉄系合金は、また、必要に応じて、副成分として、コバルトおよび鉄以外の元素の酸化物を1種以上、例えば10質量%よりも少ない質量比で含んでいる。コバルトおよび鉄以外の元素の酸化物としては、例えば、 MoO_s ($2 \leq s \leq 3$)、 CrO_t ($1 \leq t \leq 5$)、 RhO_u ($0.5 \leq u \leq 2$)、 NiO_v ($1.33 \leq v \leq 2$)あるいは WO_w ($2 \leq w \leq 3$)が挙げられる。

【0057】このようなコバルト鉄系合金は次のようにして製造することができる。なお、ここでは、めっき処理によりコバルト鉄系合金を薄膜として製造する場合、すなわちコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法について説明する。

【0058】まず、めっきされる基体として、例えば、酸化アルミニウムよりなる下地めっきと、ニッケル鉄合金、コバルトニッケル鉄合金、銅あるいは金がスパッタされることにより形成され、厚みが約0.07 μm 以上0.1 μm 以下である下地層とが設けられたアルミナチタンカーバイドを用意する。

【0059】次いで、電解めっき溶液を含むパドルセル内に、基体を浸漬する。その際、パドル速度を約1 Hzとすると共に、電解めっき溶液としては、コバルトイオン、鉄イオンおよび元素Mのイオンを提供可能な溶解塩と、支持塩と、必要に応じて、更に、応力除去剤と、pH緩衝剤と、界面活性剤とを含むものを用いる。

【0060】なお、元素Mとして、モリブデン、ニッケル、タングステン、クロムおよびロジウムを含むようにすることが好ましい。これら元素は、カソード電位を用いてそれらの塩の水溶液から容易に共析されるため、その合金組成を溶液濃度および電流密度により容易に調整することができるからである。電解めっき溶液は、酸性、具体的にはpHを2以上4以下とすることが好ましい。酸性にすると、元素Mの酸化物が容易に析出し、その元素Mの酸化物が粒成長を抑制するため、粒径を小さくして保磁力を低下させることができるからである。

【0061】コバルトイオンを提供可能な溶解塩としては、例えば、硫酸コバルトあるいは塩化コバルトを用いることができる。鉄イオンを提供可能な溶解塩としては、例えば、硫酸鉄あるいは塩化鉄を用いることができる。元素Mのイオンを提供可能な溶解塩としては、例えば元素Mがモリブデンの場合、モリブデン酸ナトリウムあるいはモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$) を用いることができる。支持塩としては、例えば、ナトリウム、カリウムあるいはアンモニウムのそれぞれの塩化物、硫酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩またはスルファミン酸塩などを用いることができる。応力除去剤としては、例えば、サッカリンあるいはナトリウムサッカリンを用いることができる。pH緩衝剤としては、例えば、ホウ酸を用いることができる。界面活性剤としては、例えば、ドデシル硫酸ナトリウム（ラウリル硫酸ナトリウム）を用いることができる。

【0062】電解めっき溶液におけるコバルトイオンを提供可能な溶解塩の含有量は、例えば、それが硫酸コバルトの場合、 15 g/dm^3 以上 30 g/dm^3 以下とすることが好ましい。また、電解めっき溶液における鉄イオンを提供可能な溶解塩の含有量は、例えば、それが硫酸鉄の場合、 8 g/dm^3 以上 50 g/dm^3 以下とすることが好ましい。優れた磁気特性を有するコバルト

鉄系合金めっき磁性薄膜を得ることができるからである。

【0063】パドルセルに基体を浸漬したのち、電解めっき溶液に約0.1 Tの磁界を印加して、電解めっき溶液にめっき電流を供給する。めっき電流は、例えば、直流電流、パルス電流、両極性パルス電流あるいはパルス調整電流となるようにすることができ、中でも、パルス電流、両極性パルス電流あるいはパルス調整電流、またはこれらの組み合わせとなるようにすることが好ましい。粒成長を抑制して粒径を低減させることにより保磁力を低下させることができると共に、ミクロ的な均一性を改良することができるからである。

【0064】図1～図4は本実施の形態に係るめっき電流の波形を模式的に表すものである。これらの図において、それぞれ横軸は時間を表し、縦軸は電流密度を表している。なお、図1は直流カソード電流の波形、図2はカソードパルス電流の波形、図3は両極性パルス電流の波形、図4はパルス調整電流の波形をそれぞれ模式的に表すものである。

【0065】直流電流は、図1に示したように、例えば、 $x \text{ A/cm}^2$ の電流密度を有している。このような直流電流を用いると、コバルト鉄系合金およびコバルト鉄合金における酸化物の形成が最小限となる。

【0066】また、パルス電流は、図2に示したように、例えば、パルス幅が“a”であるカソードパルスが、中断時間“b”の間隔をおいて連続したものである。このパルス電流を印加すると、カソード電流（図では電流密度値“x”）が与えられている間、コバルト鉄系合金が析出し、カソード電流の電流密度が0に減少したときに元素Mが酸化される。

【0067】また、両極性パルス電流は、図3に示したように、例えば、パルス幅が“a”であるカソードパルスと、このカソードパルスに続き、パルス幅が“b”であるアノードパルスとにより構成されている。このような両極性パルス電流を印加すると、アノードパルスの電

流密度“y”により元素Mの酸化が助長されることを除き、パルス電流を用いたときと同様にコバルト鉄系合金が析出する。

【0068】また、パルス調整電流は、図4に示したように、例えば、カソードパルスが、幅がcであるパルス波高の段差状の減少により調整されており、また、アノードパルスが、幅がdである波高の段差状の増加により調整されている。すなわち、このパルス調整電流は、電流密度が下向きに変位する段差D1を有するカソードパルスと、電流密度が上向きに変位する段差D2を有するアノードパルスとが連続したものである。このようなパルス調整電流を印加すると、調整カソードパルスの段差D1の電流密度“u”または“v”により合金中の元素Mの組成が増加される。また、調整アノードパルスの段差D2の電流密度“z”により酸化物の形成が助長される。なお、カソードパルスの電流密度は、元素Mの還元電位により調節する。例えば、ニッケル、モリブデンあるいはロジウムのような低還元電位を有する元素を合金に含むようにする場合、段差D1の電流密度をx以下にすることが好ましい。一方、タングステンおよびクロムのようなコバルト鉄系合金以上の還元電位を有する元素を含むようにする場合には、段差D1の電流密度をより高い電流密度“v”とすることが好ましい。

【0069】なお、図4では、カソードパルスが下向きの段差D1を有すると共に、アノードパルスが上向きの段差D2を有するようにしたが、必ずしもこれに限られるものではなく、例えば、上記の場合と反対に、カソードパルスが上向きの段差を有すると共に、アノードパルスが下向きの段差を有するようにしてもよい。

【0070】表1に、本実施の形態に係るコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜を製造する際に印加するめっき電流の電流密度の範囲を要約して示す。

【0071】

【表1】

記号	記号の意義	動作範囲
x	カソード電流	$5\text{mA}/\text{cm}^2 \leq x \leq 30\text{mA}/\text{cm}^2$
y	アノード電流	$0\text{mA}/\text{cm}^2 < y \leq 30\text{mA}/\text{cm}^2$
u	カソード調整電流	$1\text{mA}/\text{cm}^2 \leq u \leq x\text{mA}/\text{cm}^2$
v	カソード調整電流	$x\text{mA}/\text{cm}^2 \leq v \leq 60\text{mA}/\text{cm}^2$
z	アノード調整電流	$y\text{mA}/\text{cm}^2 \leq z \leq 50\text{mA}/\text{cm}^2$
a	カソードパルス通電時間	$10\text{ms} \leq a \leq 10\text{s}$
b	アノードパルス通電時間	$1\text{ms} \leq b \leq 1\text{s}$
c	カソードパルス調整期間	$1\text{ms} \leq c \leq 9000\text{ms}$
d	アノードパルス調整期間	$1\text{ms} \leq d \leq 100\text{ms}$

【0072】以上の工程により、本実施の形態に係るコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜が形成される。

【0073】このように本実施の形態によれば、化10、化11または化12に示した一般組成式を有する合金を主成分として含むようにしたので、飽和磁化が約2T以上、容易軸保持力が約 $1.3 \times 10^3 / (4\pi) \text{A/m}$ 以下の優れた磁気特性を有するコバルト鉄系合金を得ることができる。

【0074】また、本実施の形態によれば、電解めっき溶液を含むパドルセルに約1Hzのパドル速度で基体を浸漬するようにし、電解めっき溶液として、(a)pHが2～4の範囲内であり、(b)コバルトイオン、鉄イオンおよび他の元素イオンを提供可能な溶解塩を含み、(c)ナトリウム、カリウムあるいはアンモニウムのそれぞれの塩化物、硫酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩あるいはスルファミン酸塩を含む群のうちのいずれかよりなる支持塩を含み、この電解めっき溶液に(d)0.1Tの磁界が印加されるようにしたので、本発明のコバルト鉄系合金(コバルト鉄系合金めっき磁性薄膜)を容易に製造することができる。

【0075】なお、本実施の形態のコバルト鉄系合金は、狭いトラック幅を有し、かつ面密度が100Gb i

t/in²以上の高密度記録が可能な磁気書き込みヘッドの磁極構造、特に、高アスペクト比を有する溝内で磁極構造の一部をなす上部磁極を形成するために好ましく用いられる。

【0076】更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0077】(実施例1)酸化モリブデン(Mo_x)を含むコバルト鉄モリブデン合金を作製した。その際、電解めっき溶液には、表2に示したような化学濃度を有するものを用い、めっき電流は、表3に示したような物理パラメータを有する両極性パルス電流となるようにした。コバルト鉄モリブデン合金を作製したのち、コバルト鉄モリブデン合金の組成と磁気特性との関係を調べた。めっきは、0.1Tの磁界を有するパドルセル内で行った。基体には、酸化アルミニウムを下塗りし、ニッケル鉄合金(NiFe)、銅あるいは金をスパッタすることにより形成した下層を有する4.5in×4.5in(114.3mm×114.3mm)アルミナチタンカーバイドを用いた。下層の厚みは0.7μm～1.3μmとなるように調整した。

【0078】

【表2】

成分	CoSO ₄ ・7H ₂ O	15g/dm ³ 以上 30g/dm ³ 以下
	FeSO ₄ ・7H ₂ O	8g/dm ³ 以上 50g/dm ³ 以下
	NH ₄ Cl	12g/dm ³ 以上 20g/dm ³ 以下
	H ₃ BO ₃	20g/dm ³ 以上 35g/dm ³ 以下
	Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O	0.5g/dm ³ 以下
	C ₇ H ₅ NO ₃ S	0.5g/dm ³
	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	0.1g/dm ³
	PH	2以上4以下

【0079】

【表3】

パラメータ	記号	値
カソード電流密度	x	15mA/cm ²
アノード電流密度	y	15mA/cm ²
カソード通電時間	a	1s
アノード通電時間	b	10ms
パドル速度	—	1Hz

【0080】得られたコバルト鉄モリブデン合金について飽和磁化 M_s および容易軸保磁力 H_{ce} を調べた。図5および図6にそれらの結果を示す。なお、図5は、コバルト鉄モリブデン合金の組成と飽和磁化 M_s との関係を表すものであり、横軸が鉄の割合（質量％）、縦軸がモリブデンの割合（質量％）をそれぞれ示している。また、図6は、コバルト鉄モリブデン合金の組成と容易軸保磁力 H_{ce} との関係を表すものであり、横軸が鉄の割合（質量％）、縦軸がモリブデンの割合（質量％）をそれぞれ示している。

【0081】図5から分かるように、広範囲においてめっき膜飽和磁化が見られた。また、55質量％～76質量％の鉄と、0質量％よりも多いモリブデンとにより構成されるコバルト鉄モリブデン合金の飽和磁化 M_s は2T以上であることが分かった。

【0082】また、図中、飽和磁化 M_s が2.3T以上となるA、および飽和磁化 M_s が2.1以上となるBで示した2つの局所的な範囲が見られた。なお、範囲Aの合金組成は、鉄が55.6質量％以上63質量％以下で、モリブデンが0.2質量％以下であり、範囲Bの合金組成は、鉄が58質量％以上64質量％以下で、モリブデンが1.5質量％～3質量％であった。

【0083】範囲Aの組成を有するコバルト鉄モリブデン合金のうち飽和磁化 M_s が最大のものは鉄が64.5質量％のものであり、その飽和磁化 M_s は2.4Tであ

った。また、範囲Bの組成を有するコバルト鉄モリブデン合金のうち飽和磁化 M_s が最大のものは、Co_{35.1}Fe_{62.5}Mo_{2.4}であった。

【0084】また、図6から分かるように、鉄が58質量％～65質量％で、モリブデンが1.6質量％以上の組成範囲を有するコバルト鉄モリブデン合金は、容易軸保磁力 H_{ce} が $7 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m以下であった。検出された最小の容易軸保磁力 H_{ce} を有するものは、合金組成がCo_{35.1}Fe_{62.5}Mo_{2.4}であり、その容易軸保磁力 H_{ce} は $6 \times 10^3 / (4\pi)$ A/mであった。その合金組成をCと呼ぶ。図6中の最小容易軸保磁力を有する合金組成Cは、図5中の最大飽和磁化を有する合金組成Bと測定許容誤差内で重なる。すなわち、コバルト鉄モリブデン合金の組成をB（またはC）とすれば、良好な磁気特性（高飽和磁化および低保磁力）を得ることができることが分かった。

【0085】ここで、図7はCo_{35.1}Fe_{62.5}Mo_{2.4}の標準B-Hループを表すものである。この図7から、Co_{35.1}Fe_{62.5}Mo_{2.4}は、飽和磁化 M_s が2.2Tで容易軸保磁力 H_{ce} が約 $5.9 \times 10^3 / (4\pi)$ A/mであり、このCo_{35.1}Fe_{62.5}Mo_{2.4}によれば、良好な磁気特性（高飽和磁化および低保磁力）を得ることができることが確認された。

【0086】（実施例2）磁気特性に与えるめっき電流の効果について調べた。めっき電流としては、直流電流または両極性パルス電流を用いた。試料1～4については、実施例1と同様の条件でコバルト鉄合金またはコバルト鉄モリブデン合金を作製した。試料5、6については、電解めっき溶液に10g/dm³の硫酸ニッケル（NiSO₄・6H₂O）を更に含むようにしたことを除き、実施例1と同様の条件で、コバルト鉄ニッケルモリブデン合金を作製した。得られた試料1～6について、容易軸保磁力 H_{ce} を調べた。その結果を表4に示す。

【0087】

【表4】

試料	組成	めっき電流の種類	容易軸保磁力 Hce ($\times 10^3 / (4\pi)$ A/m)
1	Co ₃₅ Fe ₆₅	直流電流	11
2	Co ₃₅ Fe ₆₅	両極性パルス電流	9
3	Co _{34.6} Fe ₆₅ Mo _{0.4}	直流電流	11
4	Co _{34.6} Fe ₆₅ Mo _{0.4}	両極性パルス電流	8
5	Co ₂₈ Fe ₆₇ Ni ₂ Mo ₃	直流電流	9
6	Co ₂₈ Fe ₆₇ Ni ₂ Mo ₃	両極性パルス電流	8

【0088】表4から分かるように、めっき電流として両極性パルス電流を用いた試料2、4、6の方が、直流電流を用いた試料1、3、5よりも低い容易軸保磁力Hceが得られた。すなわち、両極性パルス電流の方が直流電流よりも、粒成長を抑制する効果が大いと考えられ、それにより保磁力を改善することができることが分かった。なお、両極性パルス電流による効果は、表4からも分かるように、コバルト鉄合金（試料3～6）と共に、モリブデンが供析したときに顕著であった。これは、保磁力を更に低下する要因となる酸化モリブデン（MoO₂、MoO₃）の供析に起因すると考えられる。

【0089】以上、実施の形態を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、磁気特性を向上可能な限り種々変形可能である。

【0090】

【発明の効果】以上説明したように、請求項1ないし請求項15または請求項22、30のいずれか1項に記載のコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜の製造方法によれば、電解めっき溶液を含むパドルセルに約1Hzのパドル速度で基体を浸漬するようにし、電解めっき溶液として、(a)水素イオン濃度(pH)が2以上4以下の範囲内であり、(b)コバルトイオン、鉄イオンおよび前記他の元素イオンを提供可能な溶解塩を含み、(c)ナトリウム、カリウムあるいはアンモニウムのそれぞれの塩化物、硫酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩あるいはスルファミン酸塩を含む群のうちのいずれかよりなる支持塩を含み、(d)めっき電流を発生させるために0.1Tの磁界が印加されるものを用いるようにしたので、飽和磁化が約2T以上、容易軸保持力が約 $1.3 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m以下の優れた磁気特性を有するコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜を容易に得ることができる。

【0091】また、請求項16、19、24または27に記載、請求項17、20、25または28記載、あるいは請求項18、21、26、29記載のコバルト鉄系

合金によれば、主成分として化2、3または4に示した一般組成式を有する合金を含むようにしたので、優れた磁気特性を得ることができる。

【0092】また、請求項23または請求項31に記載の4成分系合金によれば、主成分としてCoFe₆₇Ni₂Mo₃を含むようにしたので、優れた磁気特性を得ることができる。

【0093】また、請求項32あるいは請求項33に記載のコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜の製造方法によれば、電解めっき溶液を含むパドルセルに1Hzのパドル速度で基体を浸漬したのち、電流密度が15mA/cm²、通電時間が1sのカソードパルスと、電流密度が15mA/cm²、通電時間が10msのアノードパルスとが連続してなる両極性パルス電流をめっき電流として供給すると共に、電解めっき溶液として、

(a)水素イオン濃度(pH)が2以上4以下であり、(b)15g/dm³以上30g/dm³以下の硫酸コバルト(CoSO₄・7H₂O)と、(c)8g/dm³以上50g/dm³以下の硫酸鉄(FeSO₄・7H₂O)と、(d)12g/dm³以上20g/dm³以下の塩化アンモニウム(NH₄Cl)と、(e)20g/dm³以上25g/dm³以下のホウ酸(H₃BO₃)と、(f)0.5g/dm³以下のモリブデン酸ナトリウム(NaMoO₄・2H₂O)と、(g)0.5g/dm³のサッカリン(C₇H₅NO₃S)と、(h)0.1g/dm³のドデシル硫酸ナトリウム(C₁₂H₂₅NaO₄S)とを含み、(i)0.1Tの磁界が印加されるものを用いるようにしたので、飽和磁化が約2T以上、容易軸保持力が約 $1.3 \times 10^3 / (4\pi)$ A/m以下の優れた磁気特性を有するコバルト鉄モリブデン合金めっき磁性薄膜を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係るコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜を製造する際に用いる直流電流を模式的に表す図である。

【図2】本発明の一実施の形態に係るコバルト鉄系合金

めっき磁性薄膜を製造する際に用いるパルス電流を模式的に表す図である。

【図3】本発明の一実施の形態に係るコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜を製造する際に用いる両極性パルス電流を模式的に表す図である。

【図4】本発明の一実施の形態に係るコバルト鉄系合金めっき磁性薄膜を製造する際に用いるパルス調整電流を模式的に表す図である。

【図5】本発明の実施例1に係るコバルト鉄モリブデン合金の組成と飽和磁化との関係を表す特性図である。

【図6】本発明の実施例1に係るコバルト鉄モリブデン

合金の組成と容易軸保磁力との関係を表す特性図である。

【図7】本発明の実施例1に係る $\text{Co}_{35.1}\text{Fe}_{62.5}\text{Mo}_{2.4}$ の標準B-Hループを表す図である。

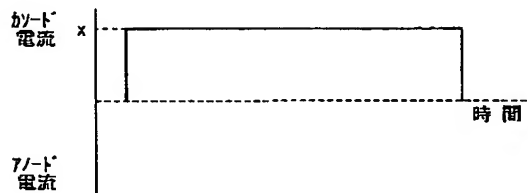
【図8】コバルト鉄モリブデン合金の平衡状態図である。

【図9】水溶液中のモリブデンの電気化学状態図である。

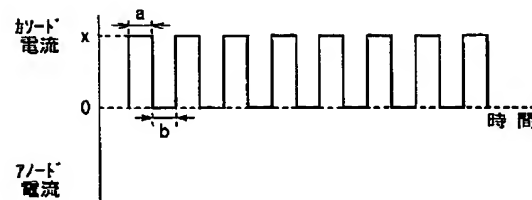
【符号の説明】

Ms…飽和磁化、Hce…保磁力

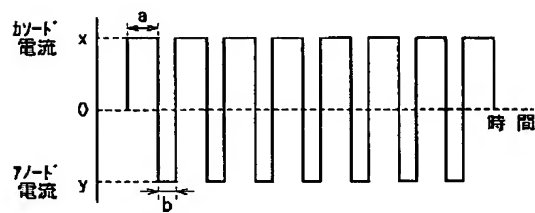
【図1】



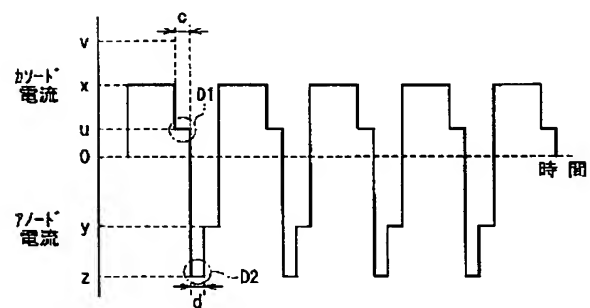
【図2】



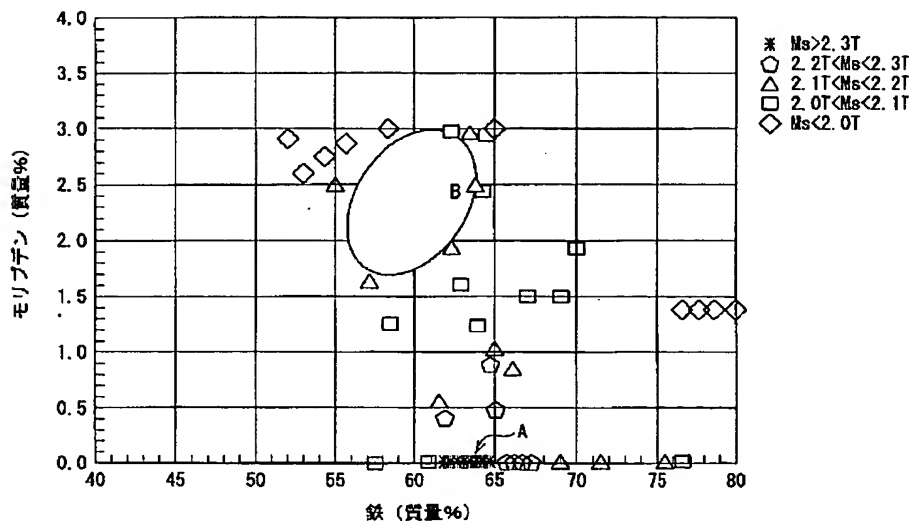
【図3】



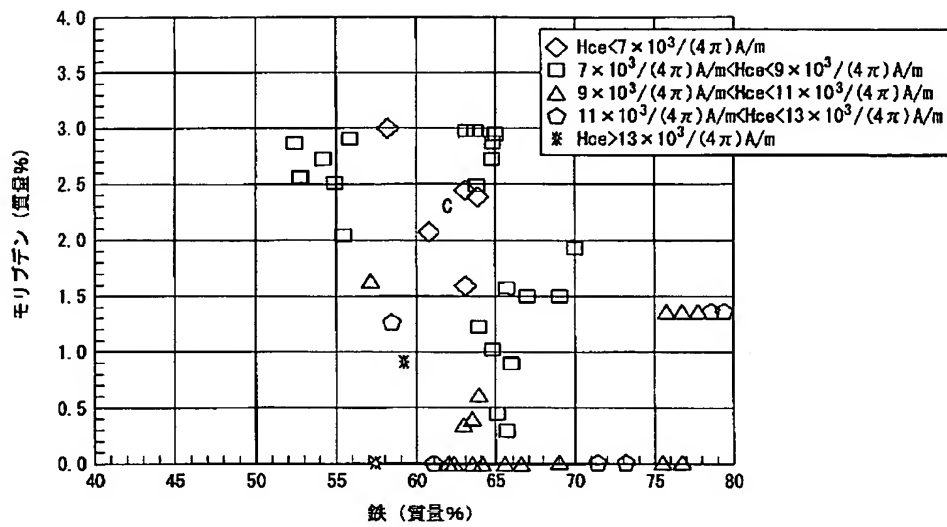
【図4】



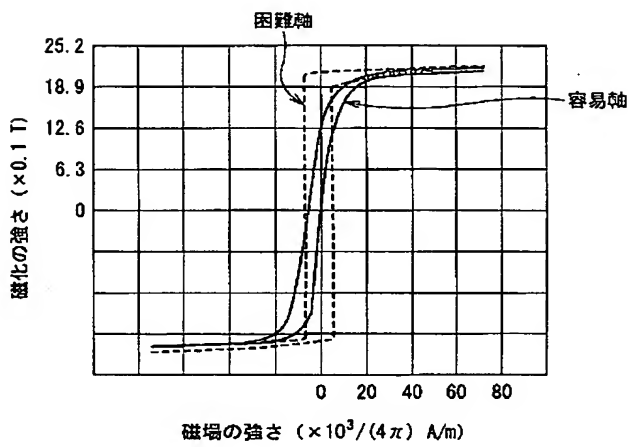
【図5】



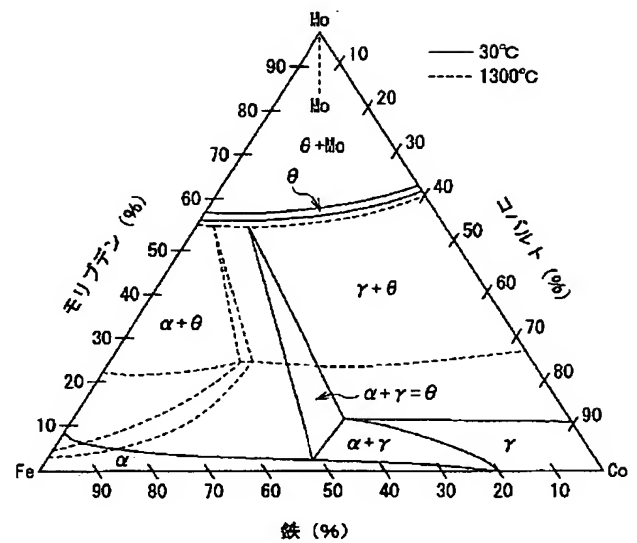
【図6】



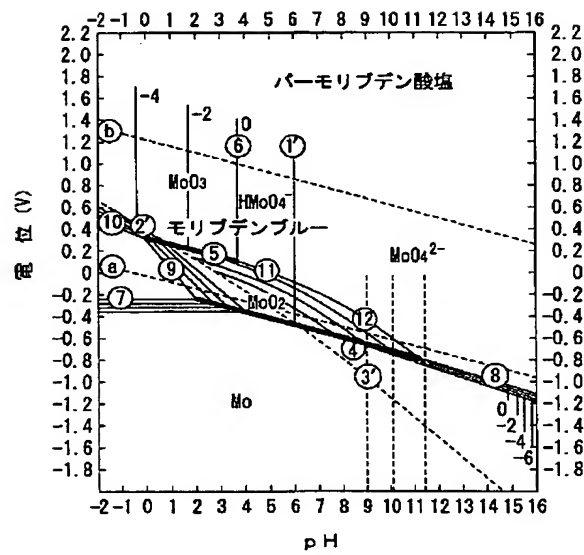
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
G 1 1 B 5/31

識別記号

F I
G 1 1 B 5/31

テマード (参考)
C

(72)発明者 冠志 林
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
94583 サンラモン リードランド サー
クル 4090

(72)発明者 介威 張
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95014 カッパーティノ ノーマンディー
ウェイ 7680

Fターム(参考) 4K023 AB18 AB19 BA06 BA08 BA15
BA29 DA02 DA07
4K024 AA15 AB01 BB14 CA01 CA02
CA03 CA06 CA08 GA16
5D033 BA03 CA00 DA04 DA31